

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-075060

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. H05K 3/46

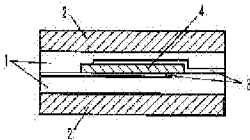
(21)Application number : 09-176253 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.07.1997 (72)Inventor : SUZUKI YASUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 08172411 Priority date : 02.07.1996 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING MULTI-LAYER GLASS/CERAMIC SUBSTRATE



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow a glass/ceramic substrate to contract only in the thickness direction during sintering, while preventing contraction in the plane direction by mounting green sheets on both surfaces of a pre-sintering

multi-layer glass/ ceramic substrate for forming a laminate and then sintering it.
SOLUTION: A multi-layer glass/ceramic substrate green laminate comprising on its both surfaces a green sheet 1 comprising a composition containing at least one kind of quartz, cristobalite and tridymite or a composition containing a sintering assisting agent, or a green sheets 1 comprising a composition containing a tridymite which is sintered at a sintering temperature of a multi- layer glass/ceramic substrate material and an oxide which is not sintered in the sintering process, is sintered. By removing the compositions on both surfaces, a multi-layer glass/ceramic substrate is obtained. Thus, the change in sizes between before sintering and after sintering are canceled out, so that a substrate without contraction in the plane direction is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2000

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3471571

[Date of registration] 12.09.2003

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate characterized by being the manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate that the conductor or the conductor, and the capacitor were formed in the interior, carrying the green sheet which consists of a quartz, a cristobalite, and a constituent of tridymite that contains a kind at least in both sides of the multilayer glass ceramic substrate before baking, forming a layered product, and calcinating this.

[Claim 2] The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate of claim 1 that the green sheet carried in both sides of said multilayer glass ceramic substrate is characterized by containing sintering acid.

[Claim 3] The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate according to claim 2 characterized by being the oxide with which said sintering acid becomes soft below at the sintering initiation temperature of a glass ceramic substrate, or generates the liquid phase.

[Claim 4] The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate according to claim 3 that said sintering acid is any one or more sorts of lead silicate aluminum glass, lead silicate alkali glass, lead silicate alkaline earth glass, HOU lead silicate glass, HOU silicic acid alkali glass, boric-acid aluminum lead glass, boric-acid lead alkali glass, boric-acid lead alkaline earth glass, and boric-

acid lead zinc glass.

[Claim 5] The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate according to claim 2 that said sintering acid is characterized by being an alkali metal compound.

[Claim 6] It is the manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate that the conductor or the conductor, and the capacitor were formed in the interior. The tridymite sintered in the baking process of a multilayer glass ceramic substrate to both sides of said glass ceramic substrate before baking, The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate given in the claim characterized by carrying the green sheet which consists of a constituent containing the oxide which is not sintered in the baking process of a multilayer glass ceramic substrate, forming a layered product, and calcinating this.

[Claim 7] The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate according to claim 6 characterized by the oxide which is not sintered in the baking process of said multilayer glass ceramic substrate being any one or more sorts of a quartz, a fused quartz, an alumina, a mullite, and the zirconia.

[Claim 8] The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate of claims 1-7 characterized by removing a double-sided constituent after baking.

[Claim 9] The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate according to claim 1 to 8 characterized by calcinating by pressurizing said green sheet layered product at the time of baking.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention carries Semi-conductor LSI, a chip, etc., and relates to the manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate for carrying out mutual wiring of them.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, small and lightweight-ization are desired also for the wiring substrate with which small and lightweight-ization are progressing and Semi-conductor LSI, a chip, etc. mount these. high density wiring demanded obtains the multilayered ceramic substrate which arranged the internal electrode etc. in the substrate to such a demand -- having -- in addition -- and in today's electronics industry, it is seriously taken by that thin-shape-izing is possible.

[0003] the conductor as an electrode material used for a multilayered ceramic substrate -- generally constituents are a conductive metal, an inorganic oxide, and a paste-like constituent with which glass powder is distributed in the organic medium. As a conductor material, electric resistance is low and the gold which can be safe also for the facility which can be used and can manufacture it easily, silver, copper, and palladium are used. The low-temperature baking glass ceramic has been developed as these metals and a ceramic ingredient which can carry out simultaneous baking.

[0004] A multilayer glass ceramic substrate produces the contraction accompanying sintering in a baking process. Shrinking percentage and the contraction direction change with the inorganic material for substrates which uses this contraction, a green sheet presentation, a fine-particles lot, a circuit pattern,

an internal electrode ingredient, dielectric materials to build in. This is set to production of a multilayer glass ceramic substrate, and has produced the problem of shoes.

[0005] Although the shrinking percentage of a substrate must be first counted backward and made in the first place in case the screen version for internal electrode printing is produced in the first place, the shrinking percentage of a substrate will change on condition that the above. For this reason, the screen version must be repeatedly remade according to each manufacture lot, and is uneconomical. Furthermore, the electrode of a large area beyond the need must be formed so that a contraction error may be permitted beforehand, and high-density wiring becomes impossible.

[0006] When forming [second] a capacitor with a big capacity in the interior of a substrate for the miniaturization of a multilayered ceramic substrate, simultaneous baking of a substrate ingredient and the dielectric materials must be carried out. If the shrinking percentage of the direction of a flat surface of a substrate ingredient and dielectric materials differs at this time, the substrate front face of a part in which the dielectric was formed will be dented. For this reason, it becomes difficult to mount components in a substrate front face.

[0007] The multilayer glass ceramic substrate produced by the third with the green sheet laminated layers method changes in contraction of the cross direction and a longitudinal direction with directions of film formation of a green sheet. This has also been the failure of multilayer glass ceramic substrate production.

[0008] In order to lessen change of these contraction if possible, of course, investigating the inclination of the shrinking percentage of the substrate by the circuit design needs to manage enough laminating conditions, such as management of a substrate ingredient and a green sheet presentation, a difference in a fine-particles lot, press **, and temperature, also in a production process. However, generally it is said that about **0.5% of errors of contraction exists.

[0009] This is a technical problem common to the thing accompanied by sintering of a ceramic, a glass ceramic, etc. irrespective of a multilayer glass ceramic substrate. Then, in JP,7-46540,B and JP,5-102666,A, the request number-of-sheets laminating of the thing in which the electrode pattern was formed was carried out to the green sheet which consists of a low-temperature baking glass ceramic, the laminating was carried out so that it might insert and might be crowded with the burning temperature of said low-temperature baking glass ceramic substrate ingredient on both sides or one side of this layered product with the green sheet which consists of an inorganic composition which is not sintered, said layered product was calcinated, and invention of removing the inorganic composition which is not sintered after an appropriate time was made. By these, only the thickness direction can produce the substrate with which contraction takes place and contraction of the direction of a flat surface does not take place, and can solve the above technical problems.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the substrate with which contraction of the direction of a flat surface does not take place is produced by the above approaches, a problem is in the point of the clearance of an inorganic composition which carried out the laminating to both sides or one side of a low-temperature baking glass ceramic layered product at this approach. In said JP,7-46520,B, more than a kind is used for the non-sintered inorganic composition at least among an alumina, a zirconium dioxide, aluminum nitride, boron nitride, the mullite, and the magnesium oxide. These are stuck to the substrate front face after baking, and must be removed with a brush etc. However, removing with a brush one by one takes time and effort dramatically. In said JP,5-102666,A, more than a kind is used at least as an inorganic composition which is not sintered [this] among aluminum $2O_3$, and MgO , ZrO_2 , TiO_2 , BeO and BN . These are stuck to the substrate front face after baking, and in order to remove, they must perform ultrasonic cleaning. However, when all non-sintered inorganic compositions are dropped to ultrasonic cleaning, time amount will be taken and it

will increase by one step from a process usual also in process. As an approach of solving this technical problem, it replaces with said inorganic composition in JP,5-327218,A, and at the sintering temperature of a glass ceramic substrate ingredient, after carrying out the laminating of the glass which crystallization does not take place but is crystallized above the crystallization termination temperature of the glass in a glass ceramic substrate ingredient to both sides or one side, the manufacture approach of a multilayered ceramic substrate of calcinating this is indicated. According to this approach, clearance of the laminated material for preventing contraction of the direction of a flat surface does not need to perform ultrasonic cleaning. However, by this approach, since fine particles were only hardened and laminated material has stuck to the substrate front face, in the point of clearance of laminated material, there is still a problem. Since it must furthermore heat-treat at an elevated temperature further after baking of a glass ceramic, problems, like an opening is made between an electrode and a substrate arise.

[0011] In consideration of the technical problem of such a conventional manufacture approach, this invention has few routing counters and aims at offering the manufacture approach of a multilayered ceramic substrate that contraction of the direction of a flat surface does not take place.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Such an object is attained by this invention of following the (1) - (9).

[0013] (1) The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate characterized by being the manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate that the conductor or the conductor, and the capacitor were formed in the interior, carrying the green sheet which consists of a quartz, a cristobalite, and a constituent of tridymite that contains a kind at least in both sides of the multilayer glass ceramic substrate before baking, forming a layered product, and calcinating this.

[0014] (2) The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate of

(1) that the green sheet carried in both sides of said multilayer glass ceramic substrate is characterized by containing sintering acid.

[0015] (3) The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate given in (2) characterized by being the oxide with which said sintering acid becomes soft below at the sintering initiation temperature of a glass ceramic substrate, or generates the liquid phase.

[0016] (4) The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate given in (3) said whose sintering acid is any one or more sorts of lead silicate aluminum glass, lead silicate alkali glass, lead silicate alkaline earth glass, HOU lead silicate glass, HOU silicic acid alkali glass, boric-acid aluminum lead glass, boric-acid lead alkali glass, boric-acid lead alkaline earth glass, and boric-acid lead zinc glass.

[0017] (5) The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate given in (2) to which said sintering acid is characterized by being an alkali metal compound.

[0018] (6) It is the manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate that the conductor or the conductor, and the capacitor were formed in the interior. The tridymite sintered in the baking process of a multilayer glass ceramic substrate to both sides of said glass ceramic substrate before baking, The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate given in the claim characterized by carrying the green sheet which consists of a constituent containing the oxide which is not sintered in the baking process of a multilayer glass ceramic substrate, forming a layered product, and calcinating this.

[0019] (7) The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate given in (6) characterized by the oxide which is not sintered in the baking process of said multilayer glass ceramic substrate being any one or more sorts of a quartz, a fused quartz, an alumina, a mullite, and the zirconia.

[0020] (8) The manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate of (1) - (7) characterized by removing a double-sided constituent after baking.

[0021] (9) The manufacture approach of a multilayer glass ceramic substrate

given in (1) - (8) characterized by calcinating by pressurizing said green sheet layered product at the time of baking.

[0022]

[Embodiment of the Invention] The green sheet with which this invention consists of a quartz, a cristobalite, and a constituent of tridymite that contains a kind at least, Or the green sheet which consists of said constituent containing sintering acid, Or the multilayer glass ceramic substrate Green layered product which has the green sheet which consists of a constituent containing the tridymite sintered with the burning temperature of a multilayer glass ceramic substrate ingredient and the oxide which is not sintered in a baking process to both sides is calcinated. By removing a double-sided constituent after that, the multilayer glass ceramic substrate with which contraction of the direction of a flat surface does not take place is obtained.

[0023] In this invention, the manufacture approach in the case of using the green sheet which consists of a quartz, a cristobalite, and a constituent of tridymite that contains a kind at least is explained.

[0024] On the green sheet which added and produced the organic binder, the plasticizer, etc. into the glass ceramic ingredient, an electrode pattern is formed with a conductive paste constituent, and a multilayer glass ceramic layered product is produced by predetermined carrying out the number-of-sheets laminating of these sheets, and multilayering so that it may become a desired circuit pattern. After an appropriate time, the laminating of the green sheet which becomes both sides of said glass ceramic layered product from a quartz, a cristobalite, and the constituent of tridymite that contains a kind at least is carried out. Thermocompression bonding of this is carried out and the Green layered product is produced. And after carrying out debinder processing of the organic substance of said layered product and performing the usual baking, a substrate without contraction of the direction of a flat surface is obtained by removing the inorganic composition which is not sintered [double-sided]. This is based on the following reasons.

[0025] In order not to sinter said constituent in the burning temperature of a multilayer glass ceramic substrate ingredient, contraction does not take place. Since the multilayer glass ceramic layered product has stuck with the sheet which consists of said constituent, it cannot contract in the direction of a flat surface at the time of baking, but only as for the thickness direction, contraction takes place as the whole substrate. In addition, although said constituent requires stress in the direction in which coefficient of thermal expansion expands the flat surface of a substrate greatly, since said constituent does not sinter, when the particle in a sheet moves, the stress is eased and amplification of the direction of a flat surface of a multilayer glass ceramic substrate does not happen as a result.

[0026] Moreover, said constituent has the transformation point when heat shrink behavior changes rapidly. For this reason, in the baking process of a multilayer glass ceramic substrate, rapid stress arises between substrates during cooling. Therefore, it is possible to remove easily said constituent which carried out the laminating to both sides by dropping [scratch] etc. from a multilayer glass ceramic layered product, even if it does not perform ultrasonic cleaning.

[0027] As for said constituent, it is desirable to contain sintering acid. This reason is that said constituent which carried out the laminating to both sides can sinter in the shape of a sheet, said constituent can be stripped from a multilayer glass ceramic substrate front face in the state of a sheet after baking, and removal becomes still easier. When not adding sintering acid, said constituent is not sintered in the baking process of a multilayer glass ceramic substrate, but exists in the state of fine particles on the surface of a substrate. This stress may be eased even if stress is applied between glass ceramic substrates in a phase transformation point, since a particle can be moved during cooling if it is in the condition of fine particles. On the other hand, by carrying out the laminating of the constituent containing sintering acid to both sides, such a problem can be avoided and it becomes possible to remove a double-sided constituent more easily. In addition, when it contains sintering acid, it is thought that the following

phenomena have occurred in a baking process. A quartz, a cristobalite, and tridymite have a large coefficient of thermal expansion compared with about 20 ppm [degree C] /, about 50 ppm [degree C] /and degree C, about 40 ppm /, and a multilayer glass ceramic substrate ingredient respectively. In a baking process, in order to influence [by which the laminating was carried out to both sides] a glass ceramic substrate ingredient of a big coefficient of thermal expansion of said constituent, the area of the direction of a flat surface becomes large. However, in order to calcinate this and to contract, the dimensional change baking before and after baking will be offset as a result, and a substrate without contraction of the direction of a flat surface will be obtained.

[0028] The oxide which becomes soft below at the sintering initiation temperature of a multilayer glass ceramic substrate, or generates the liquid phase as sintering acid is used. When it sinters in order for the particles of said constituent to join together, when the former is used and an additive becomes soft, and the latter is used, it will sinter, in order for the particle front face of said constituent to react and for particles to join together, when an additive generates the liquid phase. Although not limited especially as such an oxide, any one or more sorts of lead silicate aluminum glass, lead silicate alkali glass, lead silicate alkaline earth glass, HOU lead silicate glass, HOU silicic acid alkali glass, boric-acid aluminum lead glass, boric-acid lead alkali glass, boric-acid lead alkaline earth glass, and boric-acid lead zinc glass are desirable.

[0029] Moreover, an alkali metal compound may be used as sintering acid. There is effectiveness to which progress of sintering of SiO_2 is urged in an alkali metal compound. Therefore, a quartz, a cristobalite, and the constituent of tridymite that contains a kind at least will be sintered by adding an alkali metal compound. Although such a compound especially is not limited, a lithium carbonate, potassium carbonate, a sodium carbonate, lithium oxide, potassium oxide, etc. are desirable.

[0030] Next, by calcinating the multilayer glass ceramic substrate Green layered product which has the tridymite sintered in the baking process of a multilayer

glass ceramic and the green sheet which consists of a constituent containing the oxide which is not sintered in the baking process of a multilayer glass ceramic to both sides in this invention, and removing a double-sided constituent after that explains how to obtain the multilayer glass ceramic substrate with which contraction of the direction of a flat surface does not take place.

[0031] Tridymite can change various sintering temperature by selection of a presentation. Stress produces tridymite on a boundary with a substrate by sintering. However, the coefficient of thermal expansion of tridymite is large, and a coefficient of thermal expansion reaches [degree C] in 40 ppm /depending on temperature. For this reason, there is a differential thermal expansion with a glass ceramic ingredient (about 3-10 ppm/(degree C)) too much, and it may peel before sintering. In order to prevent this, the oxide which is not sintered with the burning temperature of a multilayer glass ceramic substrate ingredient is added, and a coefficient of thermal expansion is adjusted, and it is made to peel automatically in the state of a sheet after sintering. Thereby, even if it does not perform ultrasonic cleaning, removal from a glass ceramic layered product becomes easy. In addition, the situation of baking in this case is considered that the same phenomenon as the case where what added sintering acid is used for a quartz, a cristobalite, and the constituent of tridymite that contains a kind at least has occurred. In addition, the tridymite sintered in the baking process of a ceramic is producible by heat-treating by adding an alkali metal compound to a quartz etc.

[0032] Moreover, although not limited especially as oxide which is not sintered in the baking process of a glass ceramic substrate, a quartz, a fused quartz, an alumina, a mullite, a zirconia, etc. are used preferably.

[0033] The green sheet which consists of a quartz, a cristobalite, and a constituent of tridymite that contains a kind at least, Or the green sheet which consists of said constituent containing sintering acid, At or the time of baking of the multilayer glass ceramic substrate Green layered product which it has to both sides, the green sheet which consists of a constituent containing the tridymite

sintered with the burning temperature of a multilayer glass ceramic substrate ingredient, and the oxide which is not sintered in a baking process. If it calcinates pressurizing, the curvature of a substrate can be suppressed, and the degree of sintering of the thickness direction is promoted further, and a precise sintered compact can be obtained. What is necessary is to carry the plate for a load which does not react as the approach of application-of-pressure baking at the time of said layered product and baking, and just to calcinate.

[0034] In addition, in the above-mentioned explanation, a multilayer glass ceramic substrate ingredient is the mixture of glass and the aggregate. Although especially the multilayer glass ceramic substrate ingredient used for this invention is not limited, alumina silicic acid alkaline earth glass, the mixture of an alumina, etc. can use it suitably.

[0035] Moreover, that it can sinter at low temperature as an electrode material, that an electrical property is good, silver since it is cheap and easy to treat industrially, silver-palladium, copper, etc. are used.

[0036] In forming an internal capacitor in said multilayered ceramic substrate furthermore, it forms the dielectric paste which consists of a perovskite compound and a vehicle by print processes etc. What is necessary is just to perform the formation approach of an internal electrode pattern and an internal capacitor, and the manufacture approach of the layered product of a multilayered ceramic substrate according to the conventional various approaches. Although the dielectric part might be dented after calcinating, since contraction of a substrate ingredient and the dielectric materials for capacitor section formation is different when it had the capacitor section inside a substrate, a surface depression can be suppressed by applying the manufacture approach of this invention.

[0037] Baking of a multilayer glass ceramic layered product is usually performed in a 700 degrees C - 1100 degrees C temperature requirement in 5 minutes - 4 hours. In using copper as an internal electrode especially and using 950 degrees C or less and silver, it calcinates below 930 degrees C.

[0038] In addition, the manufacture approach of a multilayer glass ceramic layered product is not limited to the sheet method, and can be changed variously. For example, approaches, such as print processes, may be used. Moreover, after producing a glass ceramic layered product by the sheet method, print processes, etc., it does not matter even if it produces a layered product by carrying out the laminating of the glass ceramic ingredient by the sheet method, print processes, etc. on the constituent green sheet which may print the constituent paste which prevents contraction of the direction of a flat surface to both sides, and prevents contraction of said direction of a flat surface, and carrying out the laminating of said constituent green sheet to the maximum upper layer again.

[0039]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 and 2 are drawings showing the cross section of the multilayer glass ceramic substrate in the example of this invention.

[0040] (Example 1) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO_2 -aluminum 2O_3 -CaO-BaO-MgO glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 800 degrees C.

[0041] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste and the dielectric paste were used for the obtained green sheet, and formation of a conductor pattern and formation of a capacitor were performed with screen printing. the vehicle which conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oar and butyl carbitol acetate -- in addition, what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls was used. a dielectric paste --

perovskite compound the vehicle which used $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ powder (0.6 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, added sintering acid, and melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oil and butyl carbitol acetate -- in addition, what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls was used.

[0042] Next, quartz powder (1.9 micrometers of mean diameters) was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sheet was fabricated for this slurry by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of said green sheet for substrates and quartz green sheet was about 200 micrometers.

[0043] The predetermined number-of-sheets pile and the green sheet which becomes both sides of the maximum upper layer and the lowest layer from quartz powder further were laid on top of said green sheet for substrates for what performed printing of the dielectric paste for a conductor pattern and capacitors. Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration of this substrate is shown in drawing 1. Two or more sheet laminating of the green sheet layer 1 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 2 which consists of quartz powder as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 3 and the dielectric layer 4 are formed in the interior of a substrate.

[0044] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. At the belt furnace, baking conditions performed the debinder back at 350 degrees C among air, and performed baking for 10 minutes at 900 degrees C. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0045] Although the constituent sheep sintered compact for the direction shrinkproofing of a flat surface of a ceramic substrate existed in both sides of the ceramic layered product after baking, it was able to be failed easily to scratch this.

[0046] When the dimension of the substrate after this baking was measured and contraction was calculated, it was 0.5% or less. Moreover, the depression on the front face of a substrate was not produced, either.

[0047] (Example 2) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO_2 -aluminum 2O_3 -CaO-BaO-MgO glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 800 degrees C.

[0048] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste and the dielectric paste were used for the obtained green sheet, and formation of a conductor pattern and formation of a capacitor were performed with screen printing. Conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls in addition with the vehicle which melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oar and butyl carbitol acetate was used for it. a dielectric paste -- perovskite compound the vehicle which used $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 powder (0.6 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, added sintering acid, and melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oar and butyl carbitol acetate -- in addition, what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls was used.

[0049] next, quartz powder (mean particle diameter of 1.9 micrometers) -- lead silicate aluminum glass powder (66 PbO -30 SiO_2 -4aluminum 2O_3 (mol%), mean particle diameter of 1.0 micrometers, liquid phase generation temperature of 760 degrees C) -- 10wt(s)% -- what was added was used as the mineral constituent,

and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. Sheet forming of this slurry was carried out by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of said green sheet for substrates and the quartz green sheet which added lead silicate aluminum glass was about 200 micrometers.

[0050] The green sheet which consists what performed printing of the dielectric paste for a conductor pattern and capacitors of a predetermined number-of-sheets pile and a quartz which added lead silicate aluminum glass to the both sides further was laid on top of said green sheet for substrates.

Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration is shown in drawing 1 . Two or more sheet laminating of the green sheet layer 1 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 2 which consists of a quartz which added lead silicate aluminum glass as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 3 and the dielectric layer 4 are formed in the interior of a substrate.

[0051] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. Baking conditions were calcinated for 10 minutes at 900 degrees C after debinder termination by 350 degrees C among air at the belt furnace. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0052] The sintered compact of the sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface formed in both sides of a ceramic layered product had peeled after baking.

[0053] When the dimension of the substrate after this baking was measured and

contraction was calculated, it was 0.5% or less. Moreover, the depression of the front face of a substrate was not produced, either.

[0054] (Example 3) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO_2 -aluminum 2O_3 -CaO-SrO-MgO- B_2O_3 glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 750 degrees C.

[0055] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste was used for the obtained green sheet, and the conductor pattern was formed with screen printing. Conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls in addition with the vehicle which melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oil and butyl carbitol acetate was used for it.

[0056] next, quartz powder (mean particle diameter of 1.1 micrometers) -- HOU silicic acid alkali glass powder (42SiO_2 - $26\text{Na}_2\text{O}$ - $32\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) --) the mean particle diameter of 1.0 micrometers, and the softening temperature of 557 degrees C -- 1, 2, 3, and 5wt% -- what was added was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. Sheet forming of this slurry was carried out by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of said green sheet for substrates and the quartz green sheet which added HOU silicic acid alkali glass was about 200 micrometers.

[0057] The green sheet which consists what printed the conductor pattern of a

predetermined number-of-sheets pile and a quartz which added HOU silicic acid alkali glass to the both sides further was laid on top of said green sheet for substrates. Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration is shown in drawing 2 . Two or more sheet laminating of the green sheet layer 11 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 12 which consists of a quartz which added HOUKEI acid alkali glass as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 13 is formed in the interior of a substrate. [0058] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. At the belt furnace, baking conditions performed the debinder termination back at 350 degrees C among air, and performed baking for 10 minutes at 900 degrees C. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0059] The sintered compact of the sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface formed in both sides of a ceramic layered product also about which thing had peeled after baking.

[0060] When the dimension of the substrate after this baking was measured and contraction was calculated, it was 0.5% or less.

(Example 4) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO₂-aluminum₂O₃-CaO-SrO-MgO-B₂O₃ glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 750 degrees C.

[0061] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste was used for the obtained

green sheet, and the conductor pattern was formed with screen printing. Conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls in addition with the vehicle which melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oil and butyl carbitol acetate was used for it.

[0062] next, quartz powder (mean particle diameter of 1.1 micrometers) -- a sodium carbonate -- 0.2, 0.5, and 1.3wt% -- what was added was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. Sheet forming of this slurry was carried out by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of said green sheet for substrates and the green sheet which consists of a quartz which added the sodium carbonate was about 200 micrometers.

[0063] The green sheet which consists what printed the conductor pattern of a predetermined number-of-sheets pile and a quartz which added the sodium carbonate to the both sides further was laid on top of said green sheet for substrates. Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration is shown in drawing 2 . Two or more sheet laminating of the green sheet layer 11 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 12 which consists of a quartz which added the sodium carbonate as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 13 is formed in the interior of a substrate.

[0064] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. At the belt furnace, baking conditions performed the debinder termination back at 350 degrees C among air, and performed baking for 10 minutes at 900 degrees C. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and

pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0065] The sintered compact of the sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface formed in both sides of a ceramic layered product also about any thing had peeled after baking.

[0066] When the dimension of the substrate after this baking was measured and contraction was calculated, it was 0.5% or less.

[0067] (Example 5) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO_2 -aluminum 2O_3 -CaO-SrO-MgO-B 2O_3 glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 750 degrees C.

[0068] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste was used for the obtained green sheet, and the conductor pattern was formed with screen printing. Conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls in addition with the vehicle which melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oar and butyl carbitol acetate was used for it.

[0069] Next, what mixed tridymite powder (mean particle diameter of 1.5 micrometers) and quartz powder (mean particle diameter of 1.1 micrometers) by the weight ratio 1:2, 1:1, and 2:1 was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. in addition, tridymite -- a quartz -- K_2CO_3 -- 3wt(s)% -- it added and produced by heat-treating at 1400

degrees C for 10 hours. Sheet forming of this slurry was carried out by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of the green sheet which consists of mixture of said green sheet for substrates and tridymite, and quartz was about 200 micrometers.

[0070] The predetermined number-of-sheets pile and the green sheet which becomes the both sides from tridymite, a quartz, and mixture further were laid on top of said green sheet for substrates for what printed the conductor pattern.

Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration is shown in drawing 2 . Two or more sheet laminating of the green sheet layer 11 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 12 which consists of mixture of tridymite and a quartz as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 13 is formed in the interior of a substrate.

[0071] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. At the belt furnace, baking conditions performed the debinder termination back at 350 degrees C among air, and performed baking for 10 minutes at 900 degrees C. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0072] The sintered compact of the sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface formed in both sides of a ceramic layered product also about which thing had peeled after baking.

[0073] When the dimension of the substrate after this baking was measured and contraction was calculated, it was 0.5% or less.

(Example 6) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO₂-aluminum₂O₃-CaO-SrO-MgO-B₂O₃ glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was

mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 750 degrees C.

[0074] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste was used for the obtained green sheet, and the conductor pattern was formed with screen printing. Conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls in addition with the vehicle which melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oil and butyl carbitol acetate was used for it.

[0075] Next, what mixed tridymite powder (mean particle diameter of 1.5 micrometers) and alumina powder (mean particle diameter of 1.1 micrometers) by the weight ratio 1:1 and 2:1 was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. in addition, tridymite -- a quartz -- K_2CO_3 -- 3wt(s)% -- it added and produced by heat-treating at 1400 degrees C for 10 hours. Sheet forming of this slurry was carried out by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of the green sheet which consists of mixture of said green sheet for substrates and tridymite, and alumina was about 200 micrometers.

[0076] The predetermined number-of-sheets pile and the green sheet which becomes the both sides from the mixture of tridymite and an alumina further were laid on top of said green sheet for substrates for what printed the conductor pattern. Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration is shown in drawing 2 . Two or more sheet laminating of the green

sheet layer 11 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 12 which consists of mixture of tridymite and an alumina as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 13 is formed in the interior of a substrate.

[0077] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. At the belt furnace, baking conditions performed the debinder termination back at 350 degrees C among air, and performed baking for 10 minutes at 900 degrees C. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0078] The sintered compact of the sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface formed in both sides of a ceramic layered product had peeled after baking.

[0079] When the dimension of the substrate after this baking was measured and contraction was calculated, it was 0.5% or less.

[0080] In addition, even if a cristobalite exists as tridymite and an inside unusual appearance, the same effectiveness will be acquired if sintering of the tridymite in which a cristobalite exists as an unusual appearance in the sintering process of a substrate takes place.

[0081] In addition, in examples 1-6, although calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing in the case of baking of a multilayer glass ceramic substrate], since the layer was formed in both sides in the green sheet which suppresses contraction of the direction of a flat surface, even if there was not a load or ** in a layered product, the same effectiveness was acquired.

[0082] (Example 1 of a comparison) As a glass ceramic of a substrate ingredient, the constituent SiO_2 -aluminum 2O_3 -CaO-BaO-MgO glass powder and whose alumina powder are 70 to 30 in a volume ratio was used. This glass ceramic powder was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it

considered as the slurry. The sintering initiation temperature of this glass ceramic was 800 degrees C.

[0083] Sheet forming of this slurry was carried out on the organic film with the doctor blade method. In this way, the silver paste and the dielectric paste were used for the obtained green sheet, and formation of a conductor pattern and formation of a capacitor were performed with screen printing. the vehicle which conductive paste used Ag powder (3.5 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, and melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oar and butyl carbitol acetate -- in addition, what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls was used. a dielectric paste -- perovskite compound the vehicle which used $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ powder (0.6 micrometers of mean diameters) as the mineral constituent, added sintering acid, and melted the acrylic resin which is an organic binder of TEREPINE oar and butyl carbitol acetate -- in addition, what was mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls was used.

[0084] Next, alumina powder (1.1 micrometers of mean diameters) was used as the mineral constituent, and as an organic binder, phthalic ester was mixed as acrylic resin and a plasticizer, the mixed liquor (30 to 70-fold quantitative ratio) of toluene and ethyl alcohol was mixed as a solvent, and it considered as the slurry. The sheet was fabricated for this slurry by the same approach as the green sheet for substrates. Both the thickness of said green sheet for substrates and alumina green sheet was about 200 micrometers.

[0085] The predetermined number-of-sheets pile and the green sheet which becomes both sides of the maximum upper layer and the lowest layer from an alumina further were laid on top of said green sheet for substrates for what performed printing of the dielectric paste for a conductor pattern and capacitors. Thermocompression bonding was carried out in this condition, and the layered product was formed. Temperature made thermocompression bonding conditions 50 degrees C, and the pressure was made into 100kg/cm². The configuration of this substrate is shown in drawing 1 . Two or more sheet laminating of the green

sheet layer 1 by said substrate ingredient is carried out, the green sheet layer 2 which consists of an alumina as a sheet for suppressing contraction of the direction of a flat surface is formed in the both sides, and the internal electrode layer 3 and the dielectric layer 4 are formed in the interior of a substrate.

[0086] Next, said layered product was carried and calcinated to the alumina setter. At the belt furnace, baking conditions performed the debinder back at 350 degrees C among air, and performed baking for 10 minutes at 900 degrees C. It calcinated by [as carrying an alumina sintering plate and pressurizing] in order to prevent the curvature of a substrate at this time and to help sintering contraction of the thickness direction.

[0087] The alumina existed in both sides of the ceramic layered product after baking, and in order to remove this, 20 minutes of ultrasonic cleaning was required.

[0088] The multilayer substrate with which contraction by sintering does not take place at all in the direction of a flat surface by calcinating the multilayered ceramic substrate Green layered product which has the green sheet with which this invention consists of a constituent which contains at least one sort of a quartz, a cristobalite, and tridymite in the making process of a multilayered ceramic substrate as mentioned above, the green sheet which consists of said constituent containing sintering acid, or the green sheet which consists of tridymite sintered with the burning temperature of a glass ceramic ingredient and a constituent containing the oxide which be sintered in a baking process to both sides be obtained. Moreover, the green sheet layer for preventing contraction of the direction of a flat surface established in both sides of said substrate can be easily removed after baking termination.

[0089]

[Effect of the Invention] A glass ceramic substrate can contract only the thickness direction at the time of baking, and this invention can obtain the multilayer glass ceramic substrate in the good condition of not contracting, in the direction of a flat surface so that clearly from having stated above.

[0090] Since a phase transformation happens, heat shrink behavior changes rapidly with the temperature of transformation in a baking process at the time of cooling and stress is applied between multilayer glass ceramics, the constituent which was used in order to suppress contraction of the direction of a flat surface of this multilayer glass ceramic substrate and which carried out the laminating to both sides can be removed easily, working hours can be shortened, and an activity is simplified.

[0091] The substrate of the same dimension is always obtained, without being dependent on the conditions of the inorganic material and others above-mentioned for substrates which this uses for a multilayer substrate. Moreover, since it is not necessary to count a circuit pattern backward and how many screen versions are not remade even if it calcinates inner layer wiring like the above-mentioned in production of a multilayer glass ceramic substrate similarly, it is economical.

[0092] This invention is effective invention which solves the technical problem of the contraction error it is without error in the biggest technical problem of a green sheet laminated layers method, and makes the routing easy as mentioned above.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing an example of the Green layered product of the multilayer glass ceramic substrate of this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing other examples of the Green layered product of the multilayer glass ceramic substrate of this invention.

[Description of Notations]

1 11 Glass ceramic green sheet layer

2 12 Green sheet layer for suppressing contraction of the direction of a flat surface

3 13 Internal electrode layer

4 Dielectric Layer for Internal Capacitors

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

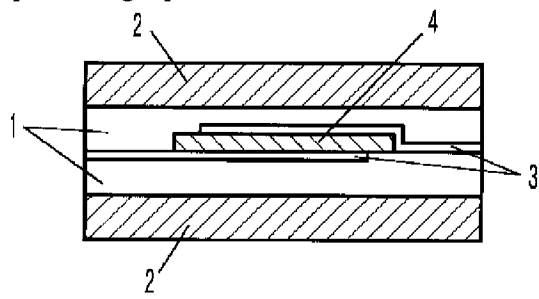
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

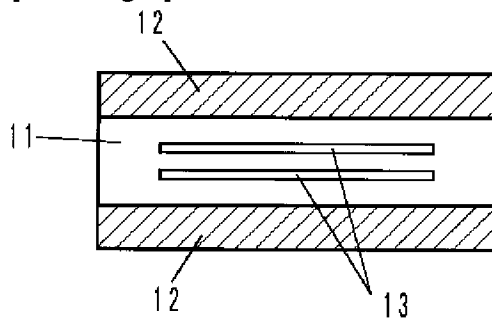
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-75060

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46			H 0 5 K 3/46	H Q T

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-176253

(22)出願日 平成9年(1997) 7月2日

(31)優先権主張番号 特願平8-172411

(32)優先日 平8(1996) 7月2日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 鈴木 康義

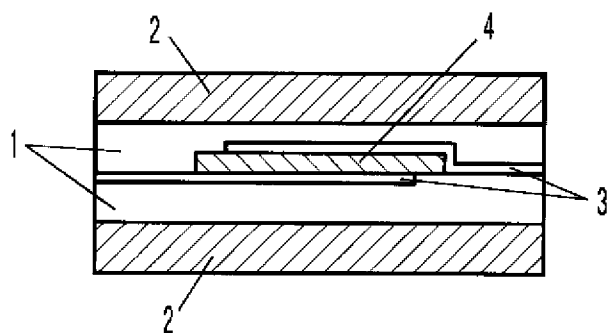
東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケイ株式会社内

(54)【発明の名称】 多層ガラス・セラミック基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、多層ガラス・セラミック基板が焼成時に平面方向に収縮せず、厚み方向だけ収縮する多層ガラス・セラミック基板を得ることを目的とする。

【解決手段】 内部に導体または、導体およびコンデンサが形成された多層ガラス・セラミック基板グリーン積層体の最上層および最下層に、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも1種を含む組成物からなるグリーンシート、または焼結助剤を含有する前記組成物からなるグリーンシート、またはガラス・セラミック材料の焼成温度で焼結するトリジマイトと焼成温度で焼結しない酸化物を含む組成物からなるグリーンシートを搭載して積層体を形成し、これを焼成する。しかる後に両面の組成物を取り除くことにより平面方向に収縮しない多層ガラス・セラミック基板を得るものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部に導体、または導体およびコンデンサが形成された多層ガラス・セラミック基板の製造方法であって、焼成前の多層ガラス・セラミック基板の両面に、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物からなるグリーンシートを搭載して積層体を形成し、これを焼成することを特徴とする多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項2】 前記多層ガラス・セラミック基板の両面に搭載するグリーンシートが、焼結助剤を含有することを特徴とする請求項1の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項3】 前記焼結助剤が、ガラス・セラミック基板の焼結開始温度以下で軟化するか、液相を生成する酸化物であることを特徴とする請求項2に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項4】 前記焼結助剤が、珪酸鉛アルミガラス、珪酸鉛アルカリガラス、珪酸鉛アルカリ土類ガラス、ホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸アルカリガラス、ホウ酸アルミ鉛ガラス、ホウ酸鉛アルカリガラス、ホウ酸鉛アルカリ土類ガラス、ホウ酸鉛亜鉛ガラスのいずれか一種以上である請求項3に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項5】 前記焼結助剤が、アルカリ金属化合物であることを特徴とする請求項2に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項6】 内部に導体または、導体およびコンデンサが形成された多層ガラス・セラミック基板の製造方法であって、焼成前の前記ガラス・セラミック基板の両面に、多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結するトリジマイトと、多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結しない酸化物を含む組成物からなるグリーンシートを搭載して積層体を形成し、これを焼成することを特徴とする請求項に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項7】 前記多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結しない酸化物が石英、溶融石英、アルミナ、ムライト、ジルコニアのいずれか一種以上であることを特徴とする請求項6に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項8】 焼成後に両面の組成物を取り除くことを特徴とする請求項1～7の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【請求項9】 焼成時に前記グリーンシート積層体を加圧して焼成を行うことを特徴とする請求項1～8に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体LSI、チップ部品などを搭載し、それらを相互配線するための多

層ガラス・セラミック基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体LSI、チップ部品等は小型、軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型、軽量化が望まれている。このような要求に対して、基板内に内部電極等を配した多層セラミック基板は、要求されている高密度配線が得られ、なおかつ薄型化が可能なことにより、今日のエレクトロニクス業界において重要視されている。

【0003】多層セラミック基板に使用される電極材料としての導体組成物は、一般に導電性金属、無機酸化物、ガラス粉末が有機媒体中に分散されているペースト状組成物である。導体材料としては、電気抵抗が低く、かつ使用できる設備も安全で容易に製造できる金、銀、銅、パラジウムが使用されている。これら金属と同時焼成できるセラミック材料として、低温焼成ガラス・セラミックが開発されてきている。

【0004】多層ガラス・セラミック基板は焼成過程において、焼結に伴う収縮を生じる。この収縮は、使用する基板用無機材料、グリーンシート組成、粉体ロット、配線パターン、内部電極材料や内蔵する誘電体材料などにより縮率や収縮方向が異なってくる。このことは多層ガラス・セラミック基板の作製においていくつかの問題を生じている。

【0005】まず第一に、内部電極印刷用のスクリーン版を作製する際、基板の縮率を逆算して作らなくてはならないが、基板の縮率は上記の条件で変わってしまう。このためスクリーン版はそれぞれの製造ロットに応じて何度も作りなおさなくてはならず不経済である。さらに、収縮誤差を予め許容するように必要以上に大きい面積の電極を形成しなくてはならず、高密度な配線ができなくなる。

【0006】第二に多層セラミック基板の小型化のため基板内部に容量の大きなコンデンサを形成する場合、基板材料と誘電体材料を同時焼成しなくてはならない。このとき基板材料と誘電体材料の平面方向の縮率が異なると、誘電体が形成された部分の基板表面が凹んでしまう。このため基板表面に部品を実装することが難しくなる。

【0007】第三にグリーンシート積層法によって作製された多層ガラス・セラミック基板は、グリーンシートの造膜方向によって幅方向と長手方向の収縮率が異なる。このことも多層ガラス・セラミック基板作製の障害となっている。

【0008】これらの収縮の変化をなるべく少なくするためには、回路設計による基板の縮率の傾向を調べることはもちろん、製造工程においても基板材料およびグリーンシート組成の管理、粉体ロットの違い、プレス圧や温度などの積層条件を十分管理する必要がある。しか

し、一般に収縮率の誤差は±0.5%程度存在すると言われている。

【0009】このことは多層ガラス・セラミック基板にかかわらずセラミック、およびガラス・セラミック等の焼結を伴うものに共通する課題である。そこで特公平7-46540号公報、特開平5-102666号公報において、低温焼成ガラス・セラミックよりなるグリーンシートに電極パターンを形成したものを所望枚数積層し、この積層体の両面または片面に前記低温焼成ガラス・セラミック基板材料の焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートで挟みこむように積層し、前記積層体を焼成し、しかる後に焼結しない無機組成物を取り除くという発明がなされた。これらにより、厚み方向のみ収縮が起り、平面方向の収縮が起らない基板が作製でき上記のような課題を解決できる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述のような方法によって、平面方向の収縮が起らない基板が作製されているが、この方法には低温焼成ガラス・セラミック積層体の両面または片面に積層した無機組成物の除去の点に問題がある。前記特公平7-46520号公報において未焼結の無機組成物にはアルミナ、酸化ジルコニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ムライト、酸化マグネシウムのうち少なくとも一種以上が用いられている。これらは焼成後、基板表面に密着しており、ブラシなどで取り除かなくてはならない。しかし一つ一つブラシで取り除くことは手間が非常にかかる。前記特開平5-102666号公報において、この未焼結の無機組成物として Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BeO 、 BN のうち少なくとも一種以上が用いられている。これらは焼成後の基板表面に密着しており、取り除くためには超音波洗浄を行わなければならない。しかし未焼結の無機組成物を全て超音波洗浄で落とすと時間がかかり工程的にも通常の工程より一段階増えることになる。この課題を解決する方法として、特開平5-327218号公報において、前記無機組成物に代えて、ガラス・セラミック基板材料の焼結温度では結晶化が起らず、ガラス・セラミック基板材料中のガラスの結晶化終了温度以上で結晶化するガラスを両面または片面に積層した後これを焼成する多層セラミック基板の製造方法が開示されている。この方法によれば平面方向の収縮を防止するための積層物の除去は超音波洗浄を行う必要がない。しかしこの方法では単に粉体を固めただけであり基板表面に積層物が密着しているため、積層物の除去の点において依然として問題がある。さらにガラス・セラミックの焼成後さらに高温で熱処理しなくてはならないので電極と基板との間に空隙ができる等の問題が生じる。

【0011】本発明は、このような従来の製造方法の課題を考慮し、工程数が少なく、平面方向の収縮が起らない多層セラミック基板の製造方法を提供することを目

的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的は下記(1)～(9)の本発明により達成される。

【0013】(1) 内部に導体、または導体およびコンデンサが形成された多層ガラス・セラミック基板の製造方法であって、焼成前の多層ガラス・セラミック基板の両面に、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物からなるグリーンシートを搭載して積層体を形成し、これを焼成することを特徴とする多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0014】(2) 前記多層ガラス・セラミック基板の両面に搭載するグリーンシートが、焼結助剤を含有することを特徴とする(1)の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0015】(3) 前記焼結助剤が、ガラス・セラミック基板の焼結開始温度以下で軟化するか、液相を生成する酸化物であることを特徴とする(2)に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0016】(4) 前記焼結助剤が、珪酸鉛アルミガラス、珪酸鉛アルカリガラス、珪酸鉛アルカリ土類ガラス、ホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸アルカリガラス、ホウ酸アルミ鉛ガラス、ホウ酸鉛アルカリガラス、ホウ酸鉛アルカリ土類ガラス、ホウ酸鉛亜鉛ガラスのいずれか一種以上である(3)に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0017】(5) 前記焼結助剤が、アルカリ金属化合物であることを特徴とする(2)に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0018】(6) 内部に導体または、導体およびコンデンサが形成された多層ガラス・セラミック基板の製造方法であって、焼成前の前記ガラス・セラミック基板の両面に、多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結するトリジマイトと、多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結しない酸化物を含む組成物からなるグリーンシートを搭載して積層体を形成し、これを焼成することを特徴とする請求項に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0019】(7) 前記多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結しない酸化物が石英、溶融石英、アルミナ、ムライト、ジルコニアのいずれか一種以上であることを特徴とする(6)に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0020】(8) 焼成後に両面の組成物を取り除くことを特徴とする(1)～(7)の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0021】(9) 焼成時に前記グリーンシート積層体を加圧して焼成を行うことを特徴とする(1)～(8)に記載の多層ガラス・セラミック基板の製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物からなるグリーンシート、または焼結助剤を含有する前記組成物からなるグリーンシート、または多層ガラス・セラミック基板材料の焼成温度で焼結するトリジマイトと焼成過程で焼結しない酸化物を含む組成物からなるグリーンシートを両面に有する多層ガラス・セラミック基板グリーン積層体を焼成し、その後両面の組成物を取り除くことにより、平面方向の収縮が起こらない多層ガラス・セラミック基板を得るものである。

【0023】本発明において、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物からなるグリーンシートを用いる場合の製造方法について説明する。

【0024】ガラス・セラミック材料に有機バインダおよび可塑剤等を加えて作製したグリーンシート上に、導体ペースト組成物で電極パターンを形成し、所望の配線パターンとなるようにこれらのシートを所定の枚数積層して多層化する事により多層ガラス・セラミック積層体を作製する。しかる後、前記ガラス・セラミック積層体の両面に石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物からなるグリーンシートを積層する。これを熱圧着してグリーン積層体を作製する。そして、前記積層体の有機物を脱バインダ処理し通常の焼成を行った後、両面の未焼結の無機組成物を取り除くことにより、平面方向の収縮のない基板が得られる。これは以下の理由による。

【0025】前記組成物は、多層ガラス・セラミック基板材料の焼成温度において焼結しないため収縮が起こらない。多層ガラス・セラミック積層体は前記組成物からなるシートと密着しているため焼成時に平面方向に収縮することができず、基板全体として厚み方向のみしか収縮が起こらない。なお、前記組成物は熱膨張率が大きく基板の平面を拡大する方向に応力がかかるが、前記組成物は焼結しないため、シート中の粒子が動くことによりその応力が緩和され、結果として多層ガラス・セラミック基板の平面方向の拡大は起こらない。

【0026】また、前記組成物は熱収縮挙動が急激に変化する変態点を有する。このため多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において、冷却中に基板との間に急激な応力が生じる。よって多層ガラス・セラミック積層体から、超音波洗浄を行わなくても、掻き落とし等により両面に積層した前記組成物を容易に取り外すことが可能である。

【0027】前記組成物は焼結助剤を含有していることが好ましい。この理由は、両面に積層した前記組成物がシート状に焼結し、焼成後に多層ガラス・セラミック基板表面から前記組成物をシート状態ではがすことができ、取り外しがさらに容易になるからである。焼結助剤

を添加しない場合は、前記組成物は多層ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結せず、基板の表面に粉体の状態で存在する。粉体の状態であると冷却中に粒子が動けるため、相変態点においてガラス・セラミック基板との間に応力がかかっても、この応力が緩和されることがある。これに対し、焼結助剤を含む組成物を両面に積層することによりこのような問題を回避でき、より容易に両面の組成物を除去することが可能となる。なお、焼結助剤を含有する場合は、焼成過程において次のような現象が起きていると考えられる。石英、クリストバライトおよびトリジマイトは熱膨張係数がそれぞれ約 $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、約 $50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ および約 $40 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ と多層ガラス・セラミック基板材料に比べて大きい。焼成過程において、ガラス・セラミック基板材料は両面に積層された前記組成物の大きな熱膨張率の影響を受けるため平面方向の面積は大きくなる。しかしながら、これが焼成され収縮するため、結果として焼成前と焼成後の寸法変化は相殺され、平面方向の収縮のない基板が得られることとなる。

【0028】焼結助剤としては、多層ガラス・セラミック基板の焼結開始温度以下で軟化するか、液相を生成する酸化物が用いられる。前者を用いた場合は、添加物が軟化することによって前記組成物の粒子同士が結合するため焼結し、後者を用いた場合は、添加物が液相を生成することによって前記組成物の粒子表面が反応し、粒子同士が結合するため焼結することとなる。このような酸化物としては特に限定されるものではないが、珪酸鉛アルミガラス、珪酸鉛アルカリガラス、珪酸鉛アルカリ土類ガラス、ホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸アルカリガラス、ホウ酸アルミ鉛ガラス、ホウ酸鉛アルカリガラス、ホウ酸鉛アルカリ土類ガラス、ホウ酸鉛亜鉛ガラスのいずれか一種以上が好ましい。

【0029】また、焼結助剤としてアルカリ金属化合物を用いてもよい。アルカリ金属化合物には SiO_2 の焼結の進行を促す効果がある。よって、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物はアルカリ金属化合物を添加することにより焼結することとなる。このような化合物は特に限定されないが、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウム等が好ましい。

【0030】次に本発明において、多層ガラス・セラミックの焼成過程において焼結するトリジマイトと、多層ガラス・セラミックの焼成過程において焼結しない酸化物を含む組成物からなるグリーンシートを両面に有する多層ガラス・セラミック基板グリーン積層体を焼成し、その後両面の組成物を取り除くことにより、平面方向の収縮が起こらない多層ガラス・セラミック基板を得る方法について説明する。

【0031】トリジマイトは組成の選択により焼結温度を種々変化させることができる。トリジマイトは焼結す

ることによって基板との境界に応力が生じる。ただしトリジマイトは熱膨張係数が大きく、温度によっては熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ にも達する。このためガラス・セラミック材料(約 $3\sim 10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$)との熱膨張差がありすぎて焼結前にはがれてしまうことがある。これを防ぐために多層ガラス・セラミック基板材料の焼成温度で焼結しない酸化物を加えて熱膨張係数を調節し、焼結後にシート状態で自然にはがれるようにする。これにより、超音波洗浄を行わなくてもガラス・セラミック積層体からの取り外しが容易になる。なお、この場合の焼成の様子は、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物に、焼結助剤を添加したものをを用いた場合と同様の現象が起きていると考えられる。なお、セラミックの焼成過程において焼結するトリジマイトは、石英にアルカリ金属化合物を添加して熱処理をすること等によって作製することができる。

【0032】また、ガラス・セラミック基板の焼成過程において焼結しない酸化物としては特に限定されないが、石英、溶融石英、アルミナ、ムライト、ジルコニア等が好ましく使用される。

【0033】石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも一種を含む組成物からなるグリーンシート、または焼結助剤を含有する前記組成物からなるグリーンシート、または多層ガラス・セラミック基板材料の焼成温度で焼結するトリジマイトと焼成過程で焼結しない酸化物とを含む組成物からなるグリーンシートを両面に有する多層ガラス・セラミック基板グリーン積層体の焼成時に、加圧しながら焼成を行うと、基板の反りを抑えることができ、また厚み方向の焼結性がさらに促進され緻密な焼結体を得ることができる。加圧焼成の方法としては前記積層体と焼成時に反応しない加重用の板を載せて焼成すればよい。

【0034】なお、上記説明において多層ガラス・セラミック基板材料とは、ガラスと骨材との混合物のことである。本発明に使用される多層ガラス・セラミック基板材料は特に限定されないが、アルミナ珪酸アルカリ土類ガラスとアルミナの混合物などが好適に使用できる。

【0035】また電極材料としては低温で焼結が可能であること、電気特性が良いこと、安価で工業的に扱いやすいことなどから銀、銀-パラジウム、銅等が用いられる。

【0036】さらに前記多層セラミック基板に内部コンデンサを形成する場合には、ペロブスカイト化合物およびビヒクルからなる誘電体ペーストを印刷法などにより形成する。内部電極パターンおよび内部コンデンサの形成方法および多層セラミック基板の積層体の製造方法は従来の種々の方法に従って行えばよい。基板内部にコンデンサ部を有する場合には、基板材料とコンデンサ部形成用の誘電体材料の収縮率が違うために焼成後に誘電体部分が凹むことがあったが、本発明の製造方法を適用す

ることにより、表面の凹みを抑えることができる。

【0037】多層ガラス・セラミック積層体の焼成は、通常は5分～4時間で $700^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行われる。特に、内部電極として銅を使用する場合には 950°C 以下、銀を使用する場合には 930°C 以下で焼成を行う。

【0038】なお、多層ガラス・セラミック積層体の製造方法はシート法に限定されるものでなく、種々変更が可能である。例えば印刷法等の方法を用いてもよい。また、ガラス・セラミック積層体をシート法や印刷法等により作製した後に、両面に平面方向の収縮を防止する組成物ペーストを印刷してもよく、また前記平面方向の収縮を防止する組成物グリーンシート上にガラス・セラミック材料をシート法や印刷法等により積層していき、最上層に再び前記組成物グリーンシートを積層することにより、積層体を作製してもかまわない。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図1、2は本発明の実施例における多層ガラス・セラミック基板の断面を示す図である。

【0040】(実施例1) 基板材料のガラス・セラミックとして、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO-MgO}$ ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は 800°C であった。

【0041】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストおよび誘電体ペーストを用いて導体パターンの形成およびコンデンサの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末(平均粒径 $3.5\mu\text{m}$)を無機成分とし、有機バインダであるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて、3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものを用いた。誘電体ペーストは、ペロブスカイト化合物 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 粉末(平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)を無機成分とし、焼結助剤を加え、有機バインダであるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて、3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものを用いた。

【0042】次に、石英粉末(平均粒径 $1.9\mu\text{m}$)を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このスラリーを基板用グリーンシートと

同様の方法でシートを成形した。前記基板用グリーンシートと石英グリーンシートの厚みは共に約 $200\mu\text{m}$ であった。

【0043】前記基板用グリーンシートに導体パターンおよびコンデンサ用誘電体ペーストの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその最上層および最下層の両面に石英粉末よりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 50°C 、圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。図1にこの基板の構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層1が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとして石英粉末よりなるグリーンシート層2が形成され、内部電極層3および誘電体層4が基板内部に形成されている。

【0044】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空气中、 350°C で脱バインダ後、 900°C で10分間焼成を行った。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行った。

【0045】焼成後のセラミック積層体の両面にはセラミック基板の平面方向収縮防止用の組成物未焼結体が存在するが、これは容易に掻き落とすことができた。

【0046】この焼成後の基板の寸法を測定し収縮率を計算すると、 0.5% 以下であった。また基板表面の凹みも生じなかった。

【0047】(実施例2) 基板材料のガラスセラミックとして、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{MgO}$ ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は 800°C であった。

【0048】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストおよび誘電体ペーストを用いて導体パターンの形成およびコンデンサの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末(平均粒径 $3.5\mu\text{m}$)を無機成分とし、有機バインダであるアクリル樹脂をテレビネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものを用いた。誘電体ペーストは、ペロブスカイト化合物 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ 粉末(平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)を無機成分とし、焼結助剤を加え、有機バインダであるアクリル樹脂をテレビネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて、3本ロールにより適度な粘度になるように混合

したものを用いた。

【0049】次に、石英粉末(平均粒径 $1.9\mu\text{m}$)に、珪酸鉛アルミガラス粉末($66\text{PbO}-30\text{SiO}_2-4\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%))、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、液相生成温度 760°C を $10\text{wt}\%$ 加えたものを無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このスラリーを基板用グリーンシートと同様の方法でシート成形した。前記基板用グリーンシートと、珪酸鉛アルミガラスを添加した石英グリーンシートの厚みは共に約 $200\mu\text{m}$ であった。

【0050】前記基板用グリーンシートに導体パターンおよびコンデンサ用誘電体ペーストの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面に珪酸鉛アルミガラスを添加した石英よりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 50°C 、圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。図1にその構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層1が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとして珪酸鉛アルミガラスを添加した石英よりなるグリーンシート層2が形成され、内部電極層3および誘電体層4が基板内部に形成されている。

【0051】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空气中、 350°C で脱バインダ終了後、 900°C で10分間焼成した。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためにアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行った。

【0052】焼成後、セラミック積層体の両面に形成された平面方向の収縮を抑えるためのシートの焼結体ははがれていた。

【0053】この焼成後の基板の寸法を測定し収縮率を計算すると 0.5% 以下であった。また基板の表面の凹みも生じなかった。

【0054】(実施例3) 基板材料のガラス・セラミックとして、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は 750°C であった。

【0055】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストを用いて導体パターンの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末(平均粒径 $3.5\mu\text{m}$)を無機成分とし、有機バインダ

であるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。

【0056】次に、石英粉末（平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）に、ホウ珪酸アルカリガラス粉末（ $42\text{SiO}_2-26\text{Na}_2\text{O}-32\text{B}_2\text{O}_3$ （ $\text{mol}\%$ ）、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、軟化温度 557°C ）を1、2、3、5 $\text{wt}\%$ 加えたものを無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。このスラリーを基板用グリーンシートと同様の方法でシート成形した。前記基板用グリーンシートとホウ珪酸アルカリガラスを添加した石英グリーンシートの厚みは共に約 $200\mu\text{m}$ であった。

【0057】前記基板用グリーンシートに導体パターンの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面にホウ珪酸アルカリガラスを添加した石英よりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 50°C 、圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。図2にその構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層11が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとしてホウケイ酸アルカリガラスを添加した石英よりなるグリーンシート層12が形成され、内部電極層13が基板内部に形成されている。

【0058】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空気中、 350°C で脱バインダ終了後、 900°C で10分間焼成を行った。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行った。

【0059】焼成後、いずれのものについてもセラミック積層体の両面に形成された平面方向の収縮を抑えるためのシートの焼結体ははがれていた。

【0060】この焼成後の基板の寸法を測定し収縮率を計算すると0.5%以下であった。

（実施例4）基板材料のガラス・セラミックとして、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は 750°C であった。

【0061】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストを用いて導体パターンの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末

（平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ ）を無機成分とし、有機バインダであるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。

【0062】次に、石英粉末（平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）に、炭酸ナトリウムを0.2、0.5、1.3 $\text{wt}\%$ 加えたものを無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。このスラリーを基板用グリーンシートと同様の方法でシート成形した。前記基板用グリーンシートと炭酸ナトリウムを添加した石英よりなるグリーンシートの厚みは共に約 $200\mu\text{m}$ であった。

【0063】前記基板用グリーンシートに導体パターンの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面に炭酸ナトリウムを添加した石英よりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 50°C 、圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。図2にその構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層11が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとして炭酸ナトリウムを添加した石英よりなるグリーンシート層12が形成され、内部電極層13が基板内部に形成されている。

【0064】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空気中、 350°C で脱バインダ終了後、 900°C で10分間焼成を行った。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行った。

【0065】焼成後、いずれのものについてもセラミック積層体の両面に形成された平面方向の収縮を抑えるためのシートの焼結体ははがれていた。

【0066】この焼成後の基板の寸法を測定し収縮率を計算すると0.5%以下であった。

【0067】（実施例5）基板材料のガラス・セラミックとして、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は 750°C であった。

【0068】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストを用いて導体パターンの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末（平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ ）を無機成分とし、有機バインダ

であるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。

【0069】次に、トリジマイト粉末（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）および石英粉末（平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）を重量比で1:2、1:1、2:1で混合したものを無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。なお、トリジマイトは石英に K_2CO_3 を3wt%添加し、 1400°C で10時間熱処理することによって作製した。このスラリーを基板用グリーンシートと同様の方法でシート成形した。前記基板用グリーンシートおよびトリジマイトと石英の混合物よりなるグリーンシートの厚みは共に約 $200\mu\text{m}$ であった。

【0070】前記基板用グリーンシートに導体パターンの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面にトリジマイトと石英と混合物よりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 50°C 、圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。図2にその構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層11が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとしてトリジマイトと石英の混合物よりなるグリーンシート層12が形成され、内部電極層13が基板内部に形成されている。

【0071】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空气中、 350°C で脱バインダ終了後、 900°C で10分間焼成を行った。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行った。

【0072】焼成後、いずれのものについてもセラミック積層体の両面に形成された平面方向の収縮を抑えるためのシートの焼結体ははがれていた。

【0073】この焼成後の基板の寸法を測定し収縮率を計算すると0.5%以下であった。

（実施例6）基板材料のガラスセラミックとして、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は 750°C であった。

【0074】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストを用いて導体パターンの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末

（平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ ）を無機成分とし、有機バインダであるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。

【0075】次に、トリジマイト粉末（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）およびアルミナ粉末（平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ ）を重量比で1:1、2:1で混合したものを無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。なお、トリジマイトは石英に K_2CO_3 を3wt%添加し、 1400°C で10時間熱処理することによって作製した。このスラリーを基板用グリーンシートと同様の方法でシート成形した。前記基板用グリーンシートおよびトリジマイトとアルミナの混合物よりなるグリーンシートの厚みは共に約 $200\mu\text{m}$ であった。

【0076】前記基板用グリーンシートに導体パターンの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面にトリジマイトとアルミナの混合物よりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 50°C 、圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ とした。図2にその構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層11が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとしてトリジマイトとアルミナの混合物よりなるグリーンシート層12が形成され、内部電極層13が基板内部に形成されている。

【0077】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空气中、 350°C で脱バインダ終了後、 900°C で10分間焼成を行った。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行った。

【0078】焼成後、セラミック積層体の両面に形成された平面方向の収縮を抑えるためのシートの焼結体ははがれていた。

【0079】この焼成後の基板の寸法を測定し収縮率を計算すると0.5%以下であった。

【0080】なお、トリジマイトと中異相としてクリストバライトが存在しても、基板の焼結過程においてクリストバライトが異相として存在するトリジマイトの焼結が起これば同様の効果が得られる。

【0081】なお実施例1～6において、多層ガラス・セラミック基板の焼成の際にアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成を行ったが、両面に平面方向の収縮を抑えるグリーンシートを層が形成されているために、積層体に荷重かけなくとも同様の効果が得られた。

【0082】（比較例1）基板材料のガラス・セラミックとして、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Mg}$

○ガラス粉末とアルミナ粉末が体積比で70対30である組成物を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このガラス・セラミックの焼結開始温度は800℃であった。

【0083】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。こうして得たグリーンシートに銀ペーストおよび誘電体ペーストを用いて導体パターンの形成およびコンデンサの形成をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末(平均粒径3.5 μ m)を無機成分とし、有機バインダであるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて、3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものを用いた。誘電体ペーストは、ペロブスカイト化合物 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 粉末(平均粒径0.6 μ m)を無機成分とし、焼結助剤を加え、有機バインダであるアクリル樹脂をテレピネオールおよびブチルカルビトールアセテートで溶かしたビヒクルとともに加えて、3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものを用いた。

【0084】次に、アルミナ粉末(平均粒径1.1 μ m)を無機成分とし、有機バインダとしてアクリル樹脂、可塑剤としてフタル酸エステル、溶剤としてトルエンとエチルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合しスラリーとした。このスラリーを基板用グリーンシートと同様の方法でシートを成形した。前記基板用グリーンシートとアルミナグリーンシートの厚みは共に約200 μ mであった。

【0085】前記基板用グリーンシートに導体パターンおよびコンデンサ用誘電体ペーストの印刷を行ったものを所定の枚数積み重ね、さらにその最上層および最下層の両面にアルミナよりなるグリーンシートを重ね合わせた。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が50℃、圧力は100kg/cm²とした。図1にこの基板の構成を示す。前記基板材料によるグリーンシート層1が複数枚積層され、その両面に平面方向の収縮を抑えるためのシートとしてアルミナよりなるグリーンシート層2が形成され、内部電極層3および誘電体層4が基板内部に形成されている。

【0086】次に前記積層体をアルミナセッターに載せ焼成した。焼成条件はベルト炉によって空气中、350℃で脱バインダ後、900℃で10分間焼成を行った。この時基板の反りを防止し、厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結板を載せて加圧するようにして焼成

を行った。

【0087】焼成後のセラミック積層体の両面にはアルミナが存在しており、これを除去するために20分間の超音波洗浄を要した。

【0088】以上のように本発明は、多層セラミック基板の作製工程において、石英、クリストバライトおよびトリジマイトの少なくとも1種を含む組成物からなるグリーンシート、または焼結助剤を含有する前記組成物からなるグリーンシート、またはガラス・セラミック材料の焼成温度で焼結するトリジマイトと焼成過程において焼結しない酸化物を含む組成物からなるグリーンシートを両面に有する多層セラミック基板グリーン積層体の焼成を行うことにより、焼結による収縮が平面方向で全く起こらない多層基板が得られる。また前記基板の両面に設けた平面方向の収縮を防止するためのグリーンシート層は焼成終了後に容易に取り除くことができる。

【0089】

【発明の効果】以上述べたことから明らかなように、本発明はガラス・セラミック基板が焼成時において厚み方向だけ収縮し、平面方向には収縮しない、良好な状態の多層ガラス・セラミック基板を得ることができる。

【0090】この多層ガラス・セラミック基板の平面方向の収縮を抑えるために使用した、両面に積層した組成物は焼成過程において冷却時に相変態が起こり熱収縮挙動が変態温度で急激に変わるので多層ガラス・セラミックとの間に応力がかかるために容易に取り外しが可能であり、作業時間を短縮でき、作業が簡素化される。

【0091】これにより多層基板に使用する基板用無機材料その他前述の条件に依存せずに常に同一寸法の基板が得られる。また、同様に多層ガラス・セラミック基板の作製において前述の如く内層配線の焼成を行っても、配線パターンを逆算する必要がなく、スクリーン版を何枚も作りなおすことがないので経済的である。

【0092】以上のように本発明は、グリーンシート積層法の最大の課題となる、収縮誤差の課題を解決し、その作業工程を容易なものとする有効な発明である。

【図面の簡単な説明】

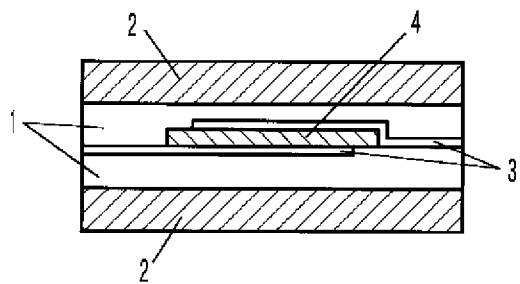
【図1】本発明の多層ガラス・セラミック基板のグリーン積層体の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の多層ガラス・セラミック基板のグリーン積層体の他の例を示す概略図である。

【符号の説明】

- | | |
|------|------------------------|
| 1、11 | ガラス・セラミックグリーンシート層 |
| 2、12 | 平面方向の収縮を抑えるためのグリーンシート層 |
| 3、13 | 内部電極層 |
| 4 | 内部コンデンサ用誘電体層 |

【図 1】



【図 2】

